

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-299109

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 11-107958

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 15.04.1999

(72)Inventor : MAEDA KOICHIRO
KANZAKI ATSUHIRO
YAMAMOTO AKIHISA**(54) BINDER COMPOSITION FOR ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND ITS UTILIZATION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a binder for a negative electrode for a lithium ion secondary battery for manufacturing an electrode used for a battery with excellent charging and discharging properties at a high temperature and a low temperature.

SOLUTION: This binder composition comprises a polymer having a structure unit (a) derived from ethylenic unsaturated carboxyl acid ester monomer, a structure unit (b) derived from ethylenic unsaturated carboxyl acid monomer, a structure unit (c) derived from conjugated diene monomer, a structure unit (d) derived from aromatic vinyl monomer, and a structure unit (e) derived from ethylenic unsaturated nitrile monomer, wherein the polymer contains the structure unit (d) of 20-40 wt.%, the structure unit (e) of 1-8 wt.%, and the total of the structure units (c) and (d) of 70-80 wt.% to the total weight of the structure units (a)-(e). The binder composition is a dispersion dispersed with the polymer in a dispersion medium with a boiling point of between 80° C and 350° C at a normal atmospheric pressure. The dispersion does not substantially contain fluorine-containing resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-299109

(P2000-299109A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 0 3
4/04		4/04	A 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-107958

(22) 出願日 平成11年4月15日 (1999. 4. 15)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 前田 耕一郎

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 神崎 敦浩

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 山本 陽久

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物及びその利用

(57) 【要約】

【課題】 高温及び低温での充放電特性に優れた電池を与える電極製造用のリチウム二次電池用負極バインダーを得る。

【解決手段】 ①エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位 (a)、エチレン性不飽和カルボン酸モノマー由来の構造単位 (b)、共役ジエンモノマー由来の構造単位 (c)、芳香族ビニルモノマー由来の構造単位 (d)、及びエチレン性不飽和ニトリルモノマー由来の構造単位 (e) を有し、構造単位 (a) ～

(e) の合計に対する構造単位 (d) 及び (e) の割合がそれぞれ 20～40 重量% 及び 1～8 重量%、構造単位 (c) と (d) の合計が 70～80 重量% であるポリマーが、②常圧での沸点が 80℃ 以上 350℃ 以下の分散媒に分散された分散体であり、かつ③当該分散体は含フッ素樹脂を実質的に含有しないものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位(a)、エチレン性不飽和カルボン酸モノマー由来の構造単位(b)、共役ジエンモノマー由来の構造単位(c)、芳香族ビニルモノマー由来の構造単位(d)、及びエチレン性不飽和ニトリルモノマー由来の構造単位(e)を有し、構造単位(a)～(e)の合計に対する構造単位(d)及び(e)の割合がそれぞれ20～40重量%及び1～8重量%、構造単位(c)と(d)の合計が70～80重量%であるポリマーが、②常圧での沸点が80℃以上350℃以下の分散媒に分散された分散体であり、かつ③当該分散体は含フッ素樹脂を実質的に含有しないものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。

【請求項2】 請求項1記載のバインダー組成物と活物質とを含有するリチウムイオン二次電池電極用スラリー。

【請求項3】 請求項2記載のスラリーを用いて製造されたリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項4】 請求項3記載の電極を用いて製造されるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムイオン二次電池電極に用いられるバインダー組成物及びその利用に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDAなどの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源に用いられている二次電池には、リチウムイオン二次電池（以下、単に電池ということがある）が多用されている。携帯端末は、より快適な携帯性を求め、小型化、薄型化、軽量化、高性能化が急速に進んだ。その結果、携帯端末は様々な場で利用されるようになっていく。利用範囲の増大に伴ってリチウムイオン二次電池（以下、単に電池ということがある）に対しても、携帯端末に対するのと同様に小型化、薄型化、軽量化、高性能化の要求がされている。

【0003】 電池の性能向上のために、電極、電解液、その他の電池部材の改良が検討されている。電極については、活物質や集電体そのものの検討の他、活物質を集電体に保持するためのバインダーとなるポリマーに関する検討もなされている。通常、このバインダーを水や有機液体と混合してバインダー組成物となし、当該組成物を集電体に塗布、乾燥して電極が製造される。こうしたバインダー組成物として、少なくともブタジエンとスチレンとを原料とするポリマーを用いることが提案されている。

【0004】 例えば、特開平9-213337号公報で

は、商用されているフッ素系樹脂であるポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFという）にブタジエン、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、及びエチレン性不飽和カルボン酸モノマーを主原料とするポリマーを併用することでバインダーの結着性を改良することが報告されている。しかし、結着性に劣るPVDFを50重量%以上含むものが良いとされているこのバインダー系では、現在の厳しい充放電特性を満足することはできなかった。

【0005】 特開平9-320604号公報では、充放電サイクル特性や高温保存での容量変化が少ない電極を与えるバインダー組成物として、ブタジエン含量30～98重量%のカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体の水分散体（ラテックス）が提案されている。当該公報中、水に分散される共重合体として、ブタジエン/スチレン/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/エチレン性不飽和カルボン酸が36/41/10/10/3、及び40/15/20/21/4の割合で共重合されたものが例示されているものの、これらの高温保存での容量低下率の抑制効果は確認されていない。

【0006】 またWO98/14519号公報には、多元ポリマーを有機分散媒に分散したバインダー組成物が常温で良好な充放電特性を示すことが報告されている。当該公報の実施例にて具体的に開示された多元ポリマーのうち、ブタジエン/スチレン/エチレン性不飽和カルボン酸エステル/アクリロニトリル/エチレン性不飽和カルボン酸共重合体は、スチレン含量が40重量%を超えるものであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者らの検討で、従来の多元系ポリマーの分散体からなるバインダー組成物を用いて製造された電極では、50℃以上や0℃以下での充放電サイクル特性、及び高温保存と低温保存を繰り返す温度変化（ヒートショック試験）条件での保存特性（以下、単に保存特性ということがある）に優れた電池を得ることができないことが判った。

【0008】 そこで本発明者らは、高温及び低温での充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得るべく鋭意研究した結果、電極用バインダー組成物として、特定のモノマー組成で製造された多元ポリマーが特定の分散媒中に分散されているものを用いれば、電池の高温及び低温での充放電サイクル特性が向上するばかりでなく、保存特性も向上することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】

【課題を解決する手段】 かくして本発明によれば、第一の発明として、①エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位(a)、エチレン性不飽和カルボン酸モノマー由来の構造単位(b)、共役ジエンモノ

マー由来の構造単位(c)、芳香族ビニルモノマー由来の構造単位(d)、及びエチレン性不飽和ニトリルモノマー由来の構造単位(e)を有し、構造単位(a)～(e)の合計に対する構造単位(d)及び(e)の割合が、それぞれ20～40重量%及び1～8重量%、構造単位(c)と(d)の合計が70～80重量%であるポリマーが、②常圧での沸点が80℃以上350℃以下の分散媒に分散された分散体であり、かつ③当該分散体は含フッ素樹脂を実質的に含有しないものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物が提供され、第二の発明として、当該バインダー組成物と活物質とを含有するリチウムイオン二次電池電極用スラリー(以下、スラリーということがある)が提供され、第三の発明として、当該スラリーを用いて製造されたリチウムイオン二次電池用電極が提供され、第四の発明として当該電極を用いて製造されるリチウムイオン二次電池が提供される。

【0010】

【発明の実施の態様】1. バインダー組成物

本発明のバインダー組成物は、ポリマーの分散体である。組成物中のポリマー含量は、通常0.2～80重量%、好ましくは0.5～70重量%、より好ましくは0.5～60重量%である。また、当該分散体中には、P V D Fのようなフッ素原子が結合している含フッ素系樹脂を実質的に含有しない。本発明において含フッ素系樹脂を実質的に含有しないとは、分散体中の全固形分に対して、含フッ素系樹脂が15重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、特に好ましくは1重量%以下であることをいう。

【0011】本発明において分散体を構成する分散媒は、常圧における沸点が80℃以上350℃以下の分散媒、好ましくは常圧における沸点が100℃以上300℃以下の分散媒である。分散媒の具体例としては水(100)の他、n-ドデカン(216)、テトラリン(207)などの炭化水素類；2-エチル-1-ヘキサノール(184)；1-ノナノール(214)などのアルコール類；ホロン(197)、アセトフェノン(202)、イソホロン(215)などのケトン類；酢酸ベンジル(213)、酪酸イソペンチル(184)、γ-ブチロラクトン(204)、乳酸メチル(143)、乳酸エチル(154)、乳酸ブチル(185)などのエステル類；o-トルイジン(200)、m-トルイジン(204)、p-トルイジン(201)などのアミン類；N-メチルピロリドン(202)、N,N-ジメチルアセトアミド(194)、ジメチルホルムアミド(153)などのアミド類；ジメチルスルホキシド(189)スルホラン(287)などのスルホキシド・スルホン類などの有機分散媒が挙げられる。尚、化合物名の後ろに記載された()内の数字は常圧での沸点(単位は℃)であり、小数点以下は四捨五入または切り捨てされた値であ

る。また、沸点に幅がある化合物については下限が80℃以上であることを確認して上限を記載した。

【0012】本発明に用いられるポリマーは、構造単位(a)～(e)を含むものであり、構造単位(a)～(e)の合計に対する構造単位(d)及び(e)の割合が、それぞれ20～40重量%、1～8重量%であるポリマーである。また、ポリマーは構造単位(c)と構造単位(d)の合計は構造単位(a)～(e)の合計に対して70～80重量%である。これらの要件が満足されていると、高温あるいは低温での高い充放電サイクル特性が得られるばかりでなく、ヒートショック試験において保存特性も良好である。

【0013】本発明で用いるポリマーの各構造単位の割合は以下の通りである。エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位(a)は特に制限されないが、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～20重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸モノマー由来の構造単位(b)は特に制限されないが、好ましくは1～10重量%、より好ましくは1～5重量%である。共役ジエンモノマー由来の構造単位(c)は特に制限されないが、好ましくは30～50重量%、より好ましくは35～50重量%である。芳香族ビニルモノマー由来の構造単位(d)は、通常20～40重量%、好ましくは22～38重量%である。エチレン性不飽和ニトリルモノマー由来の構造単位(e)は、通常1～8重量%、好ましくは2～8重量%である。

【0014】構造単位(a)を与えるエチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸エステル；

【0015】クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン酸2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸エステル；メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのアミノ基含有メタクリル酸エステル；メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートなどのアルコキシ基含有メタクリル酸

エステル；などのエチレン性不飽和カルボン酸エステルが挙げられる。これらのエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中でも、（メタ）アクリル酸エステルのアルキル部分の炭素数が1～12、好ましくは2～8であるものが特に好ましい例として挙げられる。また、これらアルキル基にリン酸残基、スルホン酸残基、ホウ酸残基などを有する（メタ）アクリル酸エステルなども挙げられる。

【0016】構造単位（b）を与えるエチレン性不飽和カルボン酸モノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマー；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸などの不飽和ジカルボン酸モノマーやその酸無水物；などが挙げられる。

【0017】構造単位（c）を与える共役ジエンモノマーの具体例としては、1，3-ブタジエン、1，3-ペンタジエン、2，3-ペンタジエン、イソプレン、1，3-ヘキサジエン、2，4-ヘキサジエン、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン、2-エチル-1，3-ブタジエン、1，3-ヘプタジエンなどが挙げられる。

【0018】構造単位（d）を与える芳香族ビニルモノマーの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン類が挙げられ、特に好ましくはスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレンなどが挙げられる。

【0019】構造単位（e）を与えるエチレン性不飽和ニトリルモノマーの具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。

【0020】上記構造単位の他に架橋構造を有するポリマーは、耐電解液性などに優れる傾向にあり好ましい。

ポリマーに架橋構造を持たせるため、上記構造単位（a）～（e）以外に、多官能エチレン性不飽和モノマー由来の構造単位（f）（以下、構造単位（f）という）を用いることができる。このような構造単位（f）を与えるモノマーとしては、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル；ポリエチレングリコールジアクリレート、1，3-ブチレングリコールジアクリレートなどのジアクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリル酸エステル；などの架橋性モノマーが挙げられる。構造単位（f）は、ポリマーを構成する全構造単位に対して、0.1～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、より好ましくは1～10重量%の割合でポリマー中に存在させることができる。構造単位（f）がこうした割合で存在すると、安定した高温での充放電サイクル特

性が得られるので好ましい。

【0021】これら以外の構造単位として、エチレン性炭化水素由来の構造単位などがポリマー中、全構造単位に対して15重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下程度の割合で存在してもよい。

【0022】本発明のバインダー組成物中のポリマーは、通常粒子形状で分散媒中に分散されている。ポリマー粒子存在の確認は、透過型電子顕微鏡法や光学顕微鏡法等によって容易にできる。粒子の体積平均粒径は、0.001 μ m～1mm、好ましくは0.01 μ m～500 μ mである。体積平均粒径はコールターカウンターやマイクロトラックを用いて測定することができる。

【0023】本発明のバインダー組成物を得る方法は特に制限されないが、製造効率の良さなどから、通常の方法によってポリマーが水に分散されたラテックスを製造し、ラテックスをそのままバインダー組成物として用いる方法や、得られたラテックスの水を前述の有機分散媒に置換する方法が好ましい。分散媒の置換方法としては、ラテックスに有機分散媒を加えた後、分散媒中の水分を蒸留法、分別濾過法、分散媒相転換法などにより除去する方法などが挙げられる。

【0024】ラテックスの製造方法は特に制限されず、乳化重合法、懸濁重合法などによって製造することが出来る。例えば、「実験化学講座」第28巻、（発行元：丸善（株）、日本化学会編）に記載された方法、即ち、攪拌機及び加熱装置付きの密閉容器に水、分散剤や乳化剤、架橋剤等の添加剤、開始剤、及びモノマーを所定の組成になるように加え、攪拌してモノマー等を水に懸濁あるいは乳化させ、攪拌しながら温度を上昇させる等の方法で重合を開始させる方法等によって、ポリマーが水に分散した本発明に係わるラテックスを得ることができる。このほか、分散重合法によって直接本発明のバインダー組成物を製造することもできる。乳化剤や分散剤、重合開始剤などはこれらの重合法において一般的に用いられるものであり、その使用量も一般に使用される量でよい。また重合に際しては、シード粒子を採用すること（シード重合）もできる。

【0025】重合温度及び重合時間は、重合法や使用する重合開始剤の種類などにより任意に選択できるが、通常約30℃以上であり、重合時間は0.5～30時間程度である。アミン類などの添加剤を重合助剤として用いることもできる。

【0026】さらにこれらの方法によって得られるラテックスに、アルカリ金属（Li、Na、K、Rb、Cs）水酸化物、アンモニア、無機アンモニウム化合物（NH₄Clなど）、有機アミン化合物（エタノールアミン、ジエチルアミンなど）などが溶解している塩基性水溶液を加えてpH5～10、好ましくは5～9の範囲になるように調整することができる。なかでも、アルカ

リ金属水酸化物でのpH調整は、集電体と活物質との結着性（ピール強度）を向上させるため好ましい。

【0027】上述したポリマーは、2種以上のポリマーからなる複合ポリマー粒子であってもよい。この場合、複合ポリマー粒子自体の構造単位が上述の条件範囲内であればよい。複合ポリマー粒子は、ある1種以上のモノマー成分を常法により重合し、引き続き、他の1種以上のモノマー成分を添加し、常法により重合させる方法

（二段重合法）などによって得ることができる。このような二段重合法により得られるポリマーを用いると特に優れた電池特性が得られる。複合ポリマー粒子は異形構造をとるが、この異形構造とは、通常ラテックスの分野でコアシェル構造、複合構造、局在構造、だるま状構造、いいたこ状構造、ラズベリー状構造などと言われる構造（「接着」34巻1号第13～23頁記載、特に第17頁記載の図6参照）である。

【0028】本発明のバインダー組成物中のポリマーがバインダーとして機能するためには、当該ポリマーが電解液に溶解しにくいものであることが重要である。このため、バインダー組成物中のポリマーは、対電解液ゲル含量（以下、ゲル含量G1という）が、50%以上100%以下、好ましくは60%以上100%以下、より好ましくは70%以上100%以下であるのが望ましい。ここでG1は、プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ジメチルカーボネート/メチルエチルカーボネート=20/20/20/20/20（20℃での体積比）の組成の混合溶媒にLiPF₆が1モル/リットルの割合で溶解している溶液である電解液に対するポリマーの不溶分として算出される値である。

【0029】ゲル含量G1は、バインダー組成物を、約0.1mm厚のポリマー膜ができるようにガラス板に塗布した後、120℃で24時間風乾し、更に120℃、24時間真空乾燥させて得られるポリマー膜の重量（D1）と、この膜をその100重量倍量の電解液に70℃で74時間浸漬した後、200メッシュのふるいで濾過して、ふるい上に残留した不溶分を120℃、24時間真空乾燥させたものの重量（D2）について測定し、次式に従って算出した値である。

$$\text{ゲル含量G1 (\%)} = (D2/D1) \times 100$$

【0030】また、本発明のバインダー組成物は、ポリマーが分散媒に分散している（好ましくは粒子の形状で分散している）ものであることが、良好な電極を得るために重要である。この観点から、バインダー組成物を構成する分散媒に対するポリマーのゲル含量は、50%以上100%以下、好ましくは60%以上100%以下、より好ましくは70%以上100%以下であることが、高温及び低温での充放電サイクル特性上からも高温及び低温初期放電容量の点からも望ましい。更に保存特性の点からも、前述の範囲が好ましい。このゲル含量は、対

分散媒ゲル含量（以下、ゲル含量G2という）であり、バインダー組成物を形成している分散媒に対するポリマー粒子の不溶分で表される。

【0031】ゲル含量G2は、上記ゲル含量G1の算出の時と同じ方法で作成されたポリマー膜の重量（D1）と、この膜をその100重量倍量の分散媒（バインダー組成物の調製に用いた分散媒と同じ分散媒）に30℃で24時間浸漬した後、200メッシュのふるいで濾過して、ふるい上に残留した不溶分を120℃、24時間真空乾燥させたものの重量（D3）について測定し、次式に従って算出した値である。

$$\text{ゲル含量G2 (\%)} = (D3/D1) \times 100$$

【0032】また、本発明においてはバインダー組成物には、塗料性を向上させる粘度調整剤や流動化剤などの添加剤を併用することができる。これらの添加剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類、及びこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩、ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウムなどのポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、（メタ）アクリル酸または（メタ）アクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン酸またはマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールの共重合体、変性ポリビニルアルコール、変性ポリ（メタ）アクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、エチレンービニルアルコール共重合体、酢酸ビニル重合体等の水溶性ポリマーなどが挙げられる。これらの添加剤の使用割合は、必要に応じて自由に選択することができる。さらに、本発明のバインダー組成物には、上述したポリマー及び含フッ素系樹脂以外のポリマーまたはポリマー粒子が含まれていても良い。これらのポリマー又はポリマー粒子は、一般に電池電極用バインダーとして知られているポリマーであればよく、その使用量は、上述した本発明に関わるポリマー1重量部に対して5重量部以下が好ましい。

【0033】2. 電池電極用スラリー

本発明のスラリーは、上述した本発明のバインダー組成物に活物質や添加剤を混合して得られるものである。

（活物質）活物質は、通常のリチウムイオン二次電池用電極の製造に使用されるものであれば、いずれであっても用いることができる。負極活物質としては、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、MCMC、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料、ポリアセン等の導電性高分子、複合金属酸化物やその他の金属酸化物などが例示される。

【0034】正極活物質としては、TiS₂、TiS₃、非晶質MoS₃、Cu₂V₂O₃、非晶質V₂O-P₂O₅、MoO₃、V₂O₅、V₆O₁₃などの遷移金属酸化物やLiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄などのリチウム含有複合金属酸化

物などが例示される。さらに、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子など有機系化合物を用いることもできる。

【0035】本発明の電池電極用スラリー中の活物質の量は特に制限されないが、通常、ポリマー（バインダー組成物の固形分）に対して重量基準で1~1000倍、好ましくは2~500倍、より好ましくは3~500倍、とりわけ好ましくは5~300倍になるように配合する。活物質量が少なすぎると、集電体に形成された活物質層に不活性な部分が多くなり、電極としての機能が不十分になることがある。また、活物質量が多すぎると活物質が集電体に十分固定されず脱落しやすくなる。なお、電極用スラリーに分散媒である水や有機分散媒を追加して集電体に塗布しやすい濃度に調節して使用することもできる。

【0036】（添加剤）必要に応じて、本発明のスラリーにはバインダー組成物に添加したのと同じ粘度調整剤や流動化剤を添加してもよく、さらに、グラファイト、活性炭などのカーボンや金属粉のような導電材等を添加することができる。

【0037】3. リチウムイオン二次電池電極
本発明の電極は、上記本発明のスラリーを金属箔などの集電体に塗布し、乾燥して集電体表面に活物質を固定することで製造される。本発明の電極は、正極、負極何れであってもよい。集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、通常、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属製のものである。形状も特に制限されないが、通常、厚さ0.001~0.5mm程度のシート状のものである。

【0038】スラリーの集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、水や有機分散媒を乾燥等の方法によって除去した後形成される活物質層の厚さが0.005~5mm、好ましくは0.01~2mmになる量が一般的である。乾燥方法も特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥条件は、通常は応力集中によって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く水や有機分散媒が除去できるように調整する。更に、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極の活物質の密度を高めてもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

【0039】4. リチウムイオン二次電池

本発明のリチウムイオン二次電池は、電解液や本発明のリチウムイオン二次電池用電極を含み、必要に応じてセパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造される

ものである。例えば、次の方法が挙げられる。すなわち、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口する。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

【0040】電解液は、通常リチウムイオン二次電池に用いられるものであればいずれでもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。電解質としては、例えば、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

【0041】この電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）は特に限定されるものではない。具体例としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類； γ -ブチラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；1,3-ジオキサソラン、4-メチル-1,3-ジオキサソランなどのオキサソラン類；アセトニトリルやニトロメタンなどの含窒素類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの有機酸エステル類；リン酸トリエステルや炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピルのような炭酸ジエステルなどの無機酸エステル類；ジグリム類；トリグリム類；スルホラン類；3-メチル-2-オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン類；1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、ナフタスルトンなどのスルトン類；等が挙げられ、これらは単独もしくは二種以上の混合溶媒が使用できる。

【0042】

【発明の効果】本発明のバインダー組成物をリチウムイオン二次電池の電極製造に用いると高温及び低温での充放電サイクル特性と電池の保存特性に優れ、更に集電体との結着性にも優れたリチウム二次電池を製造することができる。

【0043】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、本実施例に於ける部及び%は、特に断りがない限り重量基準である。

【0044】実施例及び比較例中の評価条件は以下通りである。

① 折り曲げ

電極を幅3 cm×長さ9 cmに切り、長さ方向の中央(4.5 cmの所)を直径1 mmのステンレス棒を支えにして180°折り曲げたときの折り曲げ部分の塗膜の状態を、10枚の電極片についてテストし、10枚全てにひび割れまたは剥がれが全く生じていない場合を○、1枚以上に1箇所以上のひび割れまたは剥がれが生じた場合を×と評価した。

② ピール強度

電極を①と同様に切り、これにテープ(セロテープ:ニチバン製、JIS Z 1522に規定)を貼り付け電極を固定し、テープを一気に剥離したときの強度(g/cm)を各10回づつ測定し、その平均値を求めた。

【0045】③ 高温及び低温初期放電容量

後述の高温及び低温充放電サイクル特性測定時にそれぞれ測定される5サイクル目の放電容量である。

④ 高温及び低温充放電サイクル特性

下記の方法で製造したコイン型電池を用いて65℃雰囲気下と-10℃雰囲気下、負極試験(実施例1～6および13、比較例1～5)は、正極を金属リチウムとして0 Vから1.2 Vまで、正極試験(実施例7～12、比較例6～10)は、負極を金属リチウムとして3 Vから4.2 Vまで、0.1 Cの定電流法によって5サイクル目の放電容量(単位=mAh/g(活物質当たり))と50サイクル目の放電容量(単位=mAh/g(活物質当たり))を測定し、5サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合を百分率で算出した値であり、この値が大きいほど容量減が少なく良い結果である。

【0046】⑤ ヒートショック法による保存特性

下記の方法で製造したコイン型電池を用いて、4.2 Vに充電されている電池を20℃雰囲気下で④と同様にして5サイクル目の放電容量を測定した後、この電池を80℃雰囲気下に30分間、次いで-20℃雰囲気下に30分間放置するヒートショック・サイクルを10サイクル行い、再び20℃雰囲気下に戻し、④と同様にして5サイクル目の放電容量を測定し、ヒートショック・サイクル前の放電容量に対するヒートショック・サイクル後の放電容量の割合を百分率で算出した値であり、この値が大きいほどヒートショックによる影響のない、保存特性に優れた良い結果である。

【0047】⑥ コイン型電池の製造

正極スラリーをアルミニウム箔(厚さ20 μm)に、また負極スラリーを銅箔(厚さ18 μm)にそれぞれドクターブレード法によって均一に塗布し、120℃、15*

* 分間乾燥機で乾燥した後、さらに真空乾燥機にて5 mmHg、120℃で2時間減圧乾燥した後、2軸のロールプレスによって活物質密度が正極3.2 g/cm³、負極1.3 g/cm³となるように圧縮した。この電極を直径15 mmの円形に切り抜き、直径18 mm、厚さ25 μmの円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーターを介在させて、互いに活物質が対向し、外装容器底面に正極のアルミニウム箔または金属リチウムが接触するように配置し、さらに負極の銅箔または金属リチウム上にエキスパンドメタルを入れ、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器(直径20 mm、高さ1.8 mm、ステンレス鋼厚さ0.25 mm)中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介させて外装容器に厚さ0.2 mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20 mm、厚さ約2 mmのコイン型電池を製造した。電解液はプロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ジメチルカーボネート/メチルエチルカーボネート=20/20/20/20/20(20℃での体積比)にLiPF₆が1モル/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。

【0048】(実施例1～6、比較例1～5)表1に示された成分組成の粒子状ポリマーの水を分散媒としたポリマー分散体A、D、E、G、I、J及びK(実施例1、4及び5、比較例1、3～5:いずれもポリマー固形分50重量%)、N-メチルピロリドン(以下、NMPという)を分散媒としたポリマー分散体B、F及びH(実施例2及び6、比較例2:いずれもポリマー固形分10重量%)、及び乳酸エチルを分散媒としたポリマー分散体C(実施例3:ポリマー固形分15重量%)を調製した。

【0049】調製したポリマー固形分2部相当分のポリマー分散体に、水酸基含有ポリマー2部と天然黒鉛96部とを加え、さらにスラリーの固形分濃度が42%となるようにそれぞれの実施例及び比較例で用いた分散媒と同じ分散媒を加えて攪拌し、均一なスラリーを得た。尚、水酸基含有ポリマーは、分散媒が水であるものに対してはカルボキシメチルセルロース・ナトリウム、分散媒がNMPまたは乳酸エチルであるものに対してはエチレンビニルアルコール共重合体(エチレン含量44モル%)を用いた。得られたスラリーを用いて上述の方法により負極電極を製造し、電池性能を評価した。ポリマーのゲル含量及び結果を表1及び2に示す。

【0050】

【表1】

(表 1)

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
ポ リ マ ー 組 成	構造単位 a メタクリレート ビニルアクリレート	11.8 2.0	14.8	17.7	14.5	16.4 1.0	16.4 1.0
	構造単位 b イタコン酸 アクリル酸	3.5 1.0	1.5	4.3	4.0	2.5	2.5
	構造単位 c 1,3-ブタジエン	36.3	38.8	44.0	46.3	41.1	41.1
	構造単位 d スチレン	36.8	35.1	27.6	32.7	32.7	32.7
	構造単位 e アクリロニトリル	7.5	6.7	3.4	2.5	5.1	5.1
	構造単位 f ジビニルベンゼン	1.1	1.1	1.5			
	その他 アクリルアミド		2.0	1.5		1.2	1.2
	ゲル含量 G1	92.4	91.8	94.1	93.0	94.5	93.7
	G2	91.8	92.6	94.3	99.5	99.1	99.2
	ポリマー分散媒 1)	水	NMP	EL	水	水	NMP
ポリマー分散液		A	B	C	D	E	F
評 価 結 果	折り曲げ ピール強度 (g/cm)	○	○	○	○	○	○
	高温初期放電容量 (mAh/g) 2)	318	303	307	313	310	315
	高温充放電サイク ル特性 (%)	75	71	69	70	74	76
	低温初期放電容量 (mAh/g) 2)	320	309	300	316	314	321
	低温充放電サイク ル特性 (%)	69	65	68	73	71	71
	保存特性 (%)	88	89	93	94	86	91

1) NMP=N-メチルピロリドン

EL=乳酸エチル

2) 単位は活物質当たりの電気容量

【0051】

【表2】

(表 2)

		比較例				
		1	2	3	4	5
ポ リ マ ー 組 成	構造単位 a メタクリレート	10	10	20	20	5
	構造単位 b イタコン酸 アクリル酸	2 1	2 1	3 1	3 1	2
	構造単位 c 1,3-ブタジエン	36	36	40	40	60
	構造単位 d スチレン	41	41	15	15	33
	構造単位 e アクリロニトリル	10	10	21	21	
	ゲル含量 G 1	93.5	91.4	91.7	92.2	93.1
	G 2	99.3	91.0	99.4	99.0	99.2
ポリマー分散媒 1)		水	NMP	水	NMP	水
ポリマー分散液		G	H	I	J	K
評 価 結 果	折り曲げ	×	×	×	×	×
	ピール強度 (g/cm)	16	29	11	13	10
	高温初期放電容量 (mAh/g) 2)	213	315	184	200	195
	高温充放電サイク ル特性 (%)	43	55	31	23	40
	低温初期放電容量 (mAh/g) 2)	210	299	143	216	212
	低温充放電サイク ル特性 (%)	37	52	19	14	21
	保存特性 (%)	53	70	37	46	57

1) NMP=N-メチルピロリドン

EL=乳酸エチル

2) 単位は活物質当たりの電気容量

【0052】(実施例7～12、比較例6～10) 実施例1～6及び比較例1～5で用いたポリマー分散体のポリマー固形分1.5部相当分、水酸基含有ポリマー、コバルト酸リチウム9.2部、及び導電剤としてカーボンブラック5部とを混合し、スラリーの固形分が5.5%となるようにそれぞれの実施例及び比較例で用いた分散媒と同じ分散媒を加えて攪拌し、均一なスラリーを得た。尚、分散媒が水であるものに対してはカルボキシメチル*

*セルロース・ナトリウム1.5部、分散媒がNMPまたは乳酸エチルであるものに対してはエチレンービニルアルコール共重合体(エチレン含量4.4モル%)1.5部を用いた。こうして得られたスラリーを用いて上述の方法により正極電極を製造し、電池性能を評価した。結果は表3及び4に示す。

【0053】

【表3】

(表 3)

		実施例					
		7	8	9	10	11	12
ポリマー分散液		A	B	C	D	E	F
評価結果	折り曲げ	○	○	○	○	○	○
	ピール強度 (g/cm)	67	59	61	55	62	65
	高温初期放電容量 (mAh/g) 1)	118	120	120	124	121	120
	高温充放電サイクル特性 (%)	81	80	77	79	75	77
	低温初期放電容量 (mAh/g) 1)	121	124	120	119	116	121
	低温充放電サイクル特性 (%)	78	71	78	69	69	74
	保存特性 (%)	91	90	95	92	91	94

1) 単位は活物質当たりの電気容量

【0054】

【表4】

(表 4)

		比較例				
		6	7	8	9	10
ポリマー分散液		G	H	I	J	K
評価結果	折り曲げ	×	×	×	×	×
	ピール強度 (g/cm)	39	59	20	24	16
	高温初期放電容量 (mAh/g) 1)	101	120	95	95	94
	高温充放電サイクル特性 (%)	41	57	28	34	31
	低温初期放電容量 (mAh/g) 1)	100	120	101	98	100
	低温充放電サイクル特性 (%)	40	53	21	19	15
	保存特性 (%)	55	72	28	31	30

1) 単位は活物質当たりの電気容量

【0055】(実施例13) シード粒子としてスチレン-ブタジエンラテックス(スチレン含量40%)0.8部を用い、メチルメタクリレート10部、アクリル酸2部、1,3-ブタジエン25部、スチレン20部、アクリロニトリル4部を1段目のプロップに用い、メチルメタクリレート5部、ヒドロキシエチルアクリレート3部、アクリル酸2部、1,3-ブタジエン14部、スチレン13部、アクリロニトリル2部を2段目のプロップに用いた二段重合法により得たラテックスを用いたこと以外は実施例1と同様にして電極を製造し、評価した。その結果、折り曲げ試験でひび割れや剥がれが認められたものはなく、ピール強度は33g/cm、高温初期放*

* 電容量は320mAh/g(活物質当たり)、高温充放電サイクル特性は78%、低温初期放電容量は330gAh/g(活物質当たり)、低温充放電サイクル特性は70%、保存特性は94%と極めて良好な電池性能であった。

【0056】以上の結果から、構造単位(a)~(e)を有し、構造単位(d)及び(e)の割合、構造単位(c)と(d)の合計の割合が特定の範囲のポリマーを含有し、含フッ素系樹脂を実質的に含有しないバインダー組成物を電極製造に用いると、電池特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られることが判った。

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H003 AA03 AA04 BB11 BB12 BD01
BD04
5H014 AA02 BB06 EEO1 HH01 HH08
5H029 AJ01 AJ05 AK02 AK03 AK05
AK16 AL02 AL03 AL07 AL08
AL16 AM03 AM04 AM05 AM07
DJ08 EJ14 HJ02 HJ14 HJ15